Rec'd PCT/PTO 19 MAY 2005 PCT/JP 03/14832#2

18.12.03

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月20日

出 願 番 号 Application Number:

人

特願2002-336049

[ST. 10/C]:

[JP2002-336049]

RECEIVED 12 FEB 2004

出 願 Applicant(s):

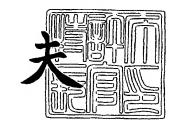
新日本製鐵株式会社

WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 1月29日



【書類名】 特許願

【整理番号】 NS00356

【提出日】 平成14年11月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B21C 37/02

B32B 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】 紺谷 省吾

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】 田村 元紀

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】 坂本 広明

【発明者】

【住所又は居所】 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本

部内

【氏名】 稲熊 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107892

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 俊太

【選任した代理人】

【識別番号】 100105441

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 久喬

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089005

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属箔及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に高さ 1μ m以上の突起が100個/c m 2 以上存在し、厚さが 100μ m以下であることを特徴とする金属箔。

【請求項2】 箔中のA l 濃度が6.5質量%超であることを特徴とする請求項1に記載の金属箔。

【請求項3】 突起が金属であり、突起中のA1濃度が金属箔中のA1濃度よりも高いことを特徴とする請求項1又は2に記載の金属箔。

【請求項4】 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、A1:6.5%超15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の金属箔。

【請求項5】 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする請求項4に記載の金属箔。

【請求項6】 表面粗さが R a で 2 μ m以上であることを特徴とする金属箔

【請求項7】 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、Al:6.5%超15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする請求項6に記載の金属箔。

【請求項8】 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする請求項7に記載の金属箔。

【請求項9】 請求項1乃至5のいずれかに記載の金属箔によって構成されてなることを特徴とするハニカム体。

【請求項10】 請求項6乃至8のいずれかに記載の金属箔によって構成されてなることを特徴とするハニカム体。

【請求項11】 金属箔の表面にA1粉末を塗布し、次いで金属箔を焼成することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の金属箔の製造方法。

【請求項12】 ハニカム体を構成する金属箔の表面にA1粉末を塗布し、 次いでハニカム体を焼成することを特徴とする請求項9に記載のハニカム体の製 造方法。

【請求項13】 金属箔の表面にAlを真空蒸着し、次いで金属箔を焼成することを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載の金属箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒担体として好適なハニカム体及びハニカム体を構成する金属箔 に関するものである。

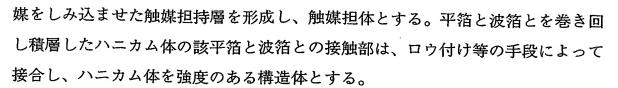
[0002]

【従来の技術】

内燃機関の排気ガスを浄化する目的で、排気ガス経路に触媒を担持した触媒コンバータが配置される。また、メタノール等の炭化水素化合物を水蒸気改質して水素リッチなガスを生成するメタノール改質装置やCOをCO2に改質して除去するCO除去装置、あるいはH2をH2Oに燃焼して除去するH2燃焼装置においても、同様に触媒を担持した担体が用いられる。これら触媒担体は、ガスが通過する多数のセルを有し、各セルの壁面には触媒がコーティングされ、通過するガスと触媒とが広い接触面積で接触することが可能になっている。

[0003]

これらの目的で用いられる触媒担体としては、セラミックス触媒担体とメタル 触媒担体とがある。メタル触媒担体は、耐熱合金を用いた厚み数十μmの平箔と 波箔とを交互に巻き回し、あるいは積層することによって円筒形のメタルハニカ ム体とし、このメタルハニカム体を円筒形の金属製の外筒に装入してメタル担体 とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセルの金属箔の表面に触



[0004]

触媒担体のガス通路となるメタルハニカム体のセルの金属箔の表面に、ウォッシュコート層と呼ばれるポーラスなγーアルミナ層をコーティングし、このウォッシュコート層に貴金属等から成る触媒をしみ込ませる方法、または触媒を含んだウォッシュコート層をメタルハニカム体にコーティングする方法等があって、ハニカム体を構成する金属箔表面に触媒を担持させている。メタルハニカム体のセル表面にウォッシュコートを中にハニカム体を浸漬することによってハニカム体のセル表面に該ウォッシュコート液を付着させ、次いで乾燥することによってウォッシュコート層をセル表面に形成する方法が用いられている。

[0005]

[0006]

【特許文献1】

特公平8-197号公報

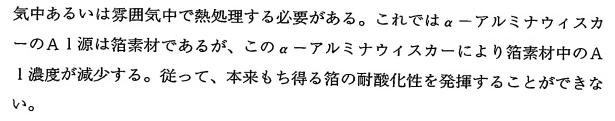
【特許文献2】

特開昭57-71898号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

金属箔表面に α ーアルミナウィスカーを生成しようとすると、ハニカム体を大



[0008]

触媒担体を用いた排気ガスの浄化において、ハニカム体のセルを通過する排気ガスとセル表面の触媒との間の物質移動が活発になるほど触媒反応が進行し、排気ガスの浄化効率が向上する。

[0009]

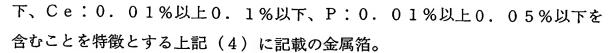
本発明は、メタルハニカム体の金属発表面とウォッシュコート層との密着性を 改善することのできる金属箔及びハニカム体を提供することを第1の目的とする 。本発明はまた、ハニカム体のセルを通過するガスと触媒との間の物質移動を活 発化することのできる金属箔及びハニカム体を提供することを第2の目的とする

[0010]

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨とするところは以下の通りである。

- (1)表面に高さ 1μ m以上の突起が $100 個 / c m^2$ 以上存在し、厚さが 100μ m以下であることを特徴とする金属箔。
- (2) 箔中のA 1 濃度が 6.5 質量%超であることを特徴とする上記(1) に記載の金属箔。
- (3) 突起が金属であり、突起中のA1濃度が金属箔中のA1濃度よりも高いことを特徴とする上記(1) 又は(2) に記載の金属箔。
- (4) 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、A1:6.5%超15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の金属箔。
- (5) 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以



- (6) 表面粗さがRaで2μm以上であることを特徴とする金属箔。
- (7) 箔の成分が質量%で、Si:0.1%以上1.0%以下、Mn:0.5%以下、Al:6.5%超15%以下、Cr:10%以上30%以下、残部Fe及び不可避不純物からなることを特徴とする上記(6)に記載の金属箔。
- (8) 箔の成分が質量%でさらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以下、Ce:0.01%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むことを特徴とする上記(7)に記載の金属箔。

[0011]

- (9)上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の金属箔によって構成されてなる ことを特徴とするハニカム体。
- (10)上記(6)乃至(8)のいずれかに記載の金属箔によって構成されてなることを特徴とするハニカム体。

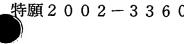
[0012]

- (11)金属箔の表面にAI粉末を塗布し、次いで金属箔を焼成することを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の金属箔の製造方法。
- (12) ハニカム体を構成する金属箔の表面にAl粉末を塗布し、次いでハニカム体を焼成することを特徴とする上記(9)に記載のハニカム体の製造方法。
- (13)金属箔の表面にAlを真空蒸着し、次いで金属箔を焼成することを特徴とする上記(6)乃至(8)のいずれかに記載の金属箔の製造方法。

[0013]

【発明の実施の形態】

本発明のハニカム体において、ハニカム体を構成する金属箔の表面に高さ 1μ m以上の突起が 100 個/c m 2 以上存在すると、このハニカム体にウォッシュコート層を形成するに際し、ウォッシュコート層の食いつきがよくなり、金属箔表面とウォッシュコート層との密着性を改善することができる。また、ハニカム体のセル表面を形成する金属箔の表面に突起が存在するため、セル表面に凹凸が



生じ、セルを通過するガスの乱流化が進み、乱流効果によってセル表面と接触す るガスの入れ替わりが促進され、触媒反応を促進することができる。ここでいう 突起とは、箔表面にイボ状に飛び出しているものをいう。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

金属箔表面に形成される突起高さは $1 \mu m$ 以上であることが必要である。 1μ m未満では、ウォッシュコートの接着性を上げる効果が得られない。突起高さは 2μm以上であるとより好ましい。また、突起の存在密度は100個/cm2以 上であることが必要である。これにより、突起を用いたウォッシュコート層の密 着性を改善効果を確実に上げることができる。本発明の金属箔の厚さを100μ m以下と限定する理由は、 $100\mu m$ を超えると、ハニカム体としたときに圧力 損失が大きくなりすぎるからである。

[0015]

本発明のハニカム体はまた、ハニカム体を構成する金属箔の表面粗さをRaで $2 \mu m$ 以上とすることにより、このハニカム体にウォッシュコート層を形成する に際し、金属箔表面とウォッシュコート層との密着性を改善することができる。 また、ハニカム体のセル表面を形成する金属箔の表面に凹凸が存在するため、セ ルを通過するガスの乱流化が進み、乱流効果によってセル表面と接触するガスの 入れ替わりが促進され、触媒反応を促進することができる。表面粗度はJIS2 000で規定されているRaのことである。

[0016]

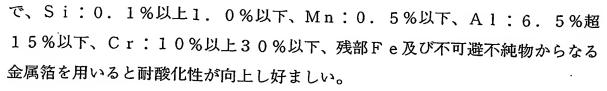
金属箔表面の表面粗さをRaで2μm以上とするのは、これによってウォッシ ユコート層の密着性を発揮させることが可能になるからである。表面粗さはRa で4 μ m以上とするとより好ましい。

[0017]

本発明の金属箔は、表面に突起を有し、又は所定の表面粗度を有していること により、この金属箔を用いてハニカム体を形成したときに、上記と同様の効果を 得ることができる。

[0018]

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔としては、箔の成分が質量%



[0019]

Mnを0.5%以下とするのは、これによって金属箔の耐酸化性を確保するためである。

[0020]

Sie 0.1%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Si含有量が1.0%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を1.0%とする。

[0021]

A1を6.5%超含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、A1含有量が15%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を15%とする。

[0022]

Crを10%以上含有することにより、金属箔の耐酸化性を向上させることができる。ただし、Cr含有量が30%を超えると金属箔の脆化が進むので、上限を30%とする。

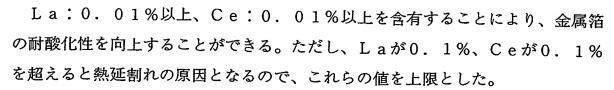
[0023]

本発明の金属箔及びハニカム体を構成する金属箔は、さらに、Ti:0.02%以上0.1%以下とNb:0.02%以上0.3%以下の一方又は両方、La:0.01%以上0.1%以上0.1%以下、P:0.01%以上0.05%以下を含むこととすると好ましい。

[0024]

T i : 0 . 0 2 %以上、N b : 0 . 0 2 %以上の一方又は両方を含有することにより、金属箔の靭性を改善することができる。ただし、T i が 0 . 1 %、N b が 0 . 3 %を超えると金属箔の耐酸化性に悪影響を及ぼすので、これらの値を上限とした。

[0025]



[0026]

Pを0.01%以上含有すると、La、Ce含有時の熱延割れ発生を防止する効果がある。ただし、P含有量が0.05%を超えると耐酸化性の劣化を招くので、この値を上限とした。

[0027]

本発明の金属箔の表面に高さ 1μ m以上、 100 個/ c m^2 以上の突起を生成するための金属箔の製造方法について説明する。

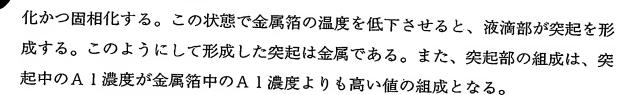
[0028]

ステンレス鋼箔表面にA 1 を付着させる手段としては、箔表面にA 1 ペイントを塗布する方法を採用することができる。A 1 粉末と樹脂と溶剤とからなるペイントを準備する。A 1 粉末は平均粒径 0.1~50μm程度のものが使用できる。また、A 1 粉末として、フレーク状のものを使用すれば、さらに好ましい効果が得られる。樹脂は、乾燥により溶剤を揮発せしめた後、セル壁面に固着させておくのに必要である。エチルセルロース、フェノール等一般的に使用される樹脂を用いればよい。溶剤としても、工業用灯油やキシレン等を用いればよい。溶剤の量はペイントの粘度を管理するのに重要である。ペイント粘度は 10~5000cpの間に保っておくと良い結果が得られる。このペイントを金属箔表面に塗布する。塗布の方法としては、ペイント液中にハニカム体を浸漬する方法を用いることができる。その後ペイントを塗布した金属箔を焼成する。焼成雰囲気は、大気中でも不活性雰囲気でも良いが、不活性雰囲気がより好ましい。A 1 粉末を溶融させるため、焼成温度は600℃以上とする。ペイント中に樹脂を含む場合には、この焼成によって樹脂が熱分解除去される。

[0029]

ペイントを塗布した金属箔を焼成した結果として、ペイント中のA1粉末が溶融し、金属箔の表面に多数の溶融A1液滴が形成される。溶融A1液滴と接する金属箔から、金属箔の成分が液滴中に拡散し、この成分と液滴中のA1とが合金

9/



[0030]

以上の方法を用いて形成した金属箔表面の突起は、突起の高さを 1μ m以上とすることができ、また突起の密度を 1 0 0 個/ c m 2 以上とすることができる。

[0031]

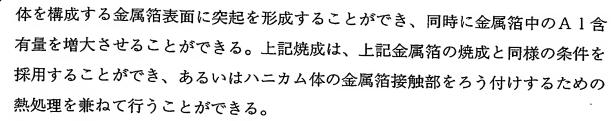
金属箔表面に塗布したペイント中のA1粉末は、その一部は上記のように金属箔表面に多数の溶融A1液滴を形成し、最終的に突起を形成する。一方、その他のA1粉末は焼成時に溶融し、金属箔中に拡散し、金属箔中の構成成分と合金化する。

[0032]

本発明のA1含有ステンレス鋼金属箔を製造するに際しては、通常は連続鋳造 鋳片を熱間圧延し、その後冷間圧延を経て金属箔とする。熱間圧延前の鋳片中の A1含有量が6.5%を超えていると、熱間圧延において加工性が悪く、良好な 圧延を行うことができない。本発明においては、熱間圧延前の鋳片中A1含有量 は6.5%以下としておき、金属箔の段階で表面にA1粉末を含有するペイント を塗布し、焼成によって金属箔中にA1を拡散させ、これによって金属箔中のA 1含有量を6.5%超とすることができる。A1含有量を6.5%超とすること により、この金属箔は極めて良好な耐酸化性を具備することとなる。

[0033]

金属箔表面へのA 1 粉末塗布は、上記のように、ハニカム体を形成する前の金属箔に塗布することとしても良いが、ハニカム体を形成した後の金属箔に塗布することとするとより好ましい。ハニカム体を構成する金属箔の表面へのA 1 粉末の塗布は、上記のようにA 1 粉末と樹脂と溶剤からなるペイント中にハニカム体を浸漬することによって行うことができる。あるいは、ハニカム体を構成する金属箔の表面に接着剤を塗布し、その後ハニカム体にA 1 粉末を振りかけ、金属箔表面の接着剤塗布部にA 1 粉末を被着させる方法を採用しても良い。A 1 粉末を塗布後にハニカム体を焼成することにより、上記金属箔の場合と同様、ハニカム



[0034]

本発明の金属箔の表面粗さが Raで 2μ m以上とするための金属箔の製造方法について説明する。

[0035]

金属箔の表面にA1を真空蒸着する。蒸着厚さは成膜速度0. $5~\mu$ m/分以上の条件で平均膜厚 $1~\mu$ m以上とすると良い。A1を蒸着後、金属箔を焼成する。表面にA1膜を有する金属箔を焼成すると、金属箔の表面が粗くなり、Raで2 μ m以上の粗度を持たせることができる。焼成条件は例えば1000℃程度で2時間、真空雰囲気で焼成すればよい。また、ハニカム体に形成する前の金属箔を焼成しても、あるいはA1を蒸着した金属箔をハニカム体に形成し、その後焼成しても良い。

[0036]

金属箔表面に形成されたA1膜は、上記のように金属箔の表面粗度を粗くする作用を有するほか、焼成時にA1が金属箔中に拡散し、金属箔のA1含有量を増大させる作用も有する。従って、熱間圧延前のA1含有量は6.5%以下としておき、A1膜形成後の金属箔を焼成することによって金属箔中のA1含有量を6.5%超とすることができる。

[0037]

金属箔の表面にA1膜を形成する手段としては、上記金属箔の表面にA1を真空蒸着する方法の他、箔圧延前の金属板の表面にA1メッキを施し、その後箔圧延を行うこととしても良い。

[0038]

以上の方法を用いることにより、金属箔の表面粗度をR a で 2 μ m以上とする ことができる。

[0039]



含有成分が質量%で、C:0.007%、Si:0.3%、Mn:0.3%、P:0.03%、S:0.001%、Al:5%、Ti:0.03%、Cr:20%、Nb:0.03%、La:0.05%、Ce:0.05%、N:0.007%のステンレス鋼を熱間圧延、冷間圧延を経て厚さ30μmのステンレス鋼箔とした。

[0040]

[0041]

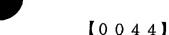
実施例 2 においては、ステンレス鋼箔にA 1 を真空蒸着して厚さ 0 . $5\sim4~\mu$ mのA 1 膜を形成し、温度 1 0 0 0 \mathbb{C} 、 2 時間で焼成した。その結果、ステンレス鋼箔の表面粗さは、N 0 . 5 、 6 、 7 、 8 かそれぞれR a で 1 、 2 、 3 、 $4~\mu$ mとなった。

[0042]

実施例 3 (No.9) においては、なんらA 1 膜を形成する処理を行わなかった。ステンレス鋼箔の表面粗さはR a c 0 .8 μ m c b b 、突起は形成されていない。

[0043]

以上のように準備したステンレス鋼箔をそのまま用いた平箔と、ステンレス鋼箔にコルゲート処理を施した波箔とを準備し、この平箔と波箔とをスパイラル状に交互に巻き回してメタルハニカム体とし、同じくステンレス鋼製外筒4に挿入してメタル担体とした。メタル担体の直径は100mm、長さは110mm、波箔の波高さは1.25mm、波ピッチは2mmとした。



このメタル担体をウォッシュコート液中に浸漬し、次いで乾燥することにより セル内部に平均25μm厚さのウォッシュコート層を形成した。このウォッシュ コート層中に貴金属からなる触媒をしみ込ませてメタル触媒担体を完成した。

[0045]

ウォッシュコート層の密着性はエンジン熱サイクル試験を行って調査した。触媒担体の排ガス入側の温度を1000 Cとし、エンジン運転10 分、エンジン停止 10 分の熱サイクルを付与し、ウォッシュコートの剥離の有無によって評価した。

[0046]

排ガス性能については、以上のようにして製造したメタル触媒担体を自動車の 排ガス系に設置し、11モードにてHC排出量を評価した。

[0047]

結果を表1に示す。

[0048]

【表1】

| | No. | 突起密度 /cm² | 表面粗さ Ra(μm) | ウォッシュコート層 密着性 | HC排出量 (g/km) | |
|--------------------|-----|--------------|----------------|------------------|-----------------|------|
| 実施例1 Al粉末 塗布 | 1 | 10 | | × | 1.56 | 比較例 |
| | 2 | 50 | | × | 1.53 | 比較例 |
| | 3 | 100 | | 0 | 1.47 | 本発明例 |
| | 4 | 200 | _ | 0 | 1.43 | 本発明例 |
| 実施例2 Al真空 蒸着 | 5 | - | 1 | × | 1.56 | 比較例 |
| | 6 | | 2 | 0 | 1.48 | 本発明例 |
| | 7 | | 3 | 0 | 1.46 | 本発明例 |
| | 8 | | 4 | 0 | 1.46 | 本発明例 |
| 実施例3 | 9 | | 8.0 | × | 1.55 | 比較例 |

[0049]

表1に示すとおり、本発明範囲の突起密度を有する箔を用いた触媒担体は、ウ オッシュコート密着性が良好であり、HC排出量も良好であった。

[0050]

同じく表1に示すとおり、本発明範囲の表面粗度を有する箔を用いた触媒担体





は、ウォッシュコート密着性が良好であり、HC排出量も良好であった。

[0051]

【発明の効果】

本発明は、ハニカム体を構成する金属箔の表面に高さ 1μ m以上の突起を形成することにより、ウォッシュコート層の密着性を改善することができ、さらに乱流効果によって触媒反応を促進させることができる。

[0052]

本発明はまた、ハニカム体を構成する金属箔の表面粗さを $Racc2\mu m$ 以上とすることにより、ウォッシュコート層の密着性を改善することができ、さらに乱流効果によって触媒反応を促進させることができる。



【要約】

【課題】 メタルハニカム体の金属発表面とウォッシュコート層との密着性を改善することができ、セルを通過するガスと触媒との間の物質移動を活発化することができる金属箔及びハニカム体を提供する。

【解決手段】 表面に高さ 1μ m以上の突起が 100 個/c m 2 以上存在し、厚さが 100μ m以下であることを特徴とする金属箔、該金属箔により構成されるハニカム体。表面粗さが R a で 2μ m以上であることを特徴とする金属箔、該金属箔により構成されるハニカム体。箔の成分が質量%で、S i : 0 . 1%以上 1 . 0%以下、M n : 0 . 5%以下、A l : 6 . 5%超 15%以下、C r : 10%以上 30%以下、残部 F e 及び不可避不純物からなる。さらに、T i : 0 . 0 2 %以上 0 . 1%以下とN b : 0 . 0 2 %以上 0 . 3%以下の一方又は両方、1 a : 1%以上 1%以上 1%以下、1%以

【選択図】 なし

1/E



特願2002-336049

出願人履歴情報

識別番号

[000006655]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月10日 新規登録

生口」 利况包围

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

新日本製鐵株式会社